

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-105750

(43)Date of publication of application : 21.04.1995

(51)Int.Cl.

H01B 12/00

C01G 1/00

C01G 3/00

C23C 14/08

C30B 29/22

(21)Application number : 05-252887

(71)Applicant : CHODENDO HATSUDEN KANREN  
KIKI ZAIRYO GIJUTSU KENKYU  
KUMIAI

(22)Date of filing : 08.10.1993

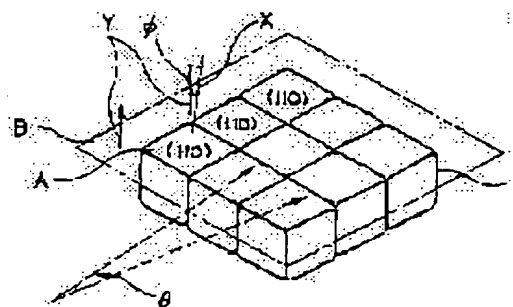
(72)Inventor : YOSHINO HISASHI  
YAMAZAKI MUTSUKI  
FUKUYA HIROYUKI  
TORUN DEIN TAN  
KUDO YUKI

## (54) SUPERCONDUCTING WIRE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a superconductive wire which functions a metal base body as a stabilized member, and at the same time, can improve further the critical current density of an oxide superconductor layer.

CONSTITUTION: This superconducting wire is composed by forming an oxide superconductor layer directly on a multicrystal metal base body. The oxide superconductor layer forming surface of the polycrystalline metal base body consists of the crystal surface of silver (110), and the angle  $\phi$  made by the normal X of the (110) crystal surface A, and the normal Y of the polycrystalline metal base body surface B is made less than  $15^\circ$  while the angle  $\theta$  formed by connecting the crystal particles of the silver having the (110) crystal surface A each other is made less than  $10^\circ$ .



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

29.05.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-105750

(43) 公開日 平成7年(1995)4月21日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 B 12/00	Z A A	7244-5G		
C 0 1 G 1/00		S		
	Z A A			
C 2 3 C 14/08	Z A A L	9271-4K		
C 3 0 B 29/22	S 0 1 N	8216-4G		

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平5-252887

(22) 出願日 平成5年(1993)10月8日

(71) 出願人 391006887

超電導発電関連機器・材料技術研究組合  
大阪府大阪市北区西天満5丁目14番10号  
梅田UNビル

(72) 発明者 芳野 久士

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株  
式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 山崎 六月

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株  
式会社東芝研究開発センター内

(74) 代理人 弁理士 須山 佐一

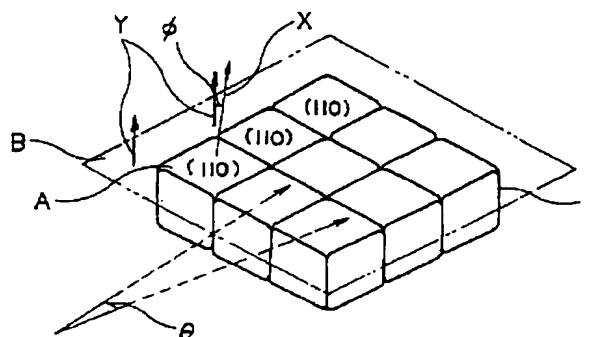
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 超電導線材

(57) 【要約】

【目的】 金属基体を安定化材として機能させると共に、酸化物超電導体層の臨界電流密度をより一層向上させることを可能にした超電導線材を提供する。

【構成】 多結晶金属基体上に直接酸化物超電導体層を形成した超電導線材である。多結晶金属基体の酸化物超電導体層形成面は、銀の (110) 結晶面からなり、(110) 結晶面 A の法線 X と多結晶金属基体面 B の法線 Y とのなす角度  $\phi$  が 15 度以内で、かつ (110) 結晶面 A を有する銀の結晶粒 1 同士が多結晶金属基体内で接合して形成する角度  $\theta$  が 10 度以内である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 多結晶金属基体と、前記多結晶金属基体上に直接形成された酸化物超電導体層とを有する超電導線材において、

前記多結晶金属基体の酸化物超電導体層形成面は、銀の (110) 結晶面からなり、前記 (110) 結晶面の法線と前記多結晶金属基体面の法線とのなす角度が 15 度以内で、かつ前記 (110) 結晶面を有する銀の結晶粒同士が前記多結晶金属基体面内で接合して形成する角度が 10 度以内であることを特徴とする超電導線材。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、酸化物超電導体を使用した超電導線材に関する。

【0002】

【従来の技術】 Y-Ba-Cu-O 系で代表される欠陥ペロブスカイト型の酸化物超電導体や、Bi-Sr-Ca-Cu-O 系、Ti-Ba-Ca-Cu-O 系等の酸化物超電導体は、液体窒素温度以上の高い臨界温度を有し、冷媒として高価な液体ヘリウムに代えて、安価な液体窒素を利用できること等から、工業的に重要な価値を有している。

【0003】 このような酸化物超電導体のエネルギー分野への応用を考えた場合、まず線材化することが必要となる。そこで、各種方法を用いて酸化物超電導体を線材化することが試みられている。酸化物超電導体を用いた超電導線材の作製方法としては、以下の (a) ~ (c) に示すような方法が一般的である。

【0004】 (a) 金属管内に酸化物超電導体を封入し、これを線引き加工することにより線材化する方法。

【0005】 (b) 酸化物超電導体粉末と有機バインダとを混合し、ノズルから押し出して線材化する方法。

【0006】 (c) 金属テープ上に溶射法や各種膜形成方法により酸化物超電導体層を形成し、線材化する方法。

【0007】 これら酸化物超電導体を用いた超電導線材の臨界電流密度は、徐々に向上する傾向にある。上記した方法のうち、特に (c) の方法によれば、超電導電流の流れやすい結晶面をテープ面と平行に揃えた、いわゆる c 軸配向性に優れた酸化物超電導体層が得られやすく、超電導特性の向上が期待できることから注目を集めている。

【0008】 しかし、上記 (c) の方法を適用して、金属基体上に酸化物超電導体層をスパッタ法や蒸着法等で単に直接形成したのでは、c 軸配向させた酸化物超電導体層を得ることは非常に困難である。例えば、耐熱材料である Hastelloy 系合金からなる基体上に、スパッタ法を用いて酸化物超電導体層を形成することが試みられているが、基体と酸化物超電導体とが反応して界面に反応物を生成したり、また c 軸配向膜が得られない等の不都合が生じる。

【0009】 そこで、c 軸配向膜を得るための現実的な手法として、酸化物超電導体と格子定数が近似した MgO 層や YSZ 層等を、金属基体上にバッファ層として形成し、このバッファ層上に酸化物超電導体層を薄膜形成する方法が採用されている。このようなバッファ層を介した酸化物超電導体層の形成方法によれば、界面での反応を防ぐことができると共に、配向した酸化物超電導体層が得られ、臨界電流密度の向上を図ることができる。また、臨界電流密度をより一層向上させるためには、酸化物超電導体層を c 軸配向させるだけでなく、金属基体の面内で結晶方位を揃える、いわゆる面内配向が極めて有効であることが知られている。これまでに、上記したようなバッファ層の形成方法を工夫してバッファ層をまず面内配向させ、その上に酸化物超電導体層を形成することで、酸化物超電導体層を面内配向させることにより、高い臨界電流密度を得ることが試みられている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上述したようなバッファ層を有する超電導線材は、酸化物超電導体層と金属基体との界面に MgO のような絶縁層が介在するため、酸化物超電導体層と金属基体との電気的な導通をとることができないという欠点を有している。従って、使用中に酸化物超電導体層の一部が常電導状態に転移した場合に、金属基体へ電流をバイパスさせて超電導体を保護する、いわゆる安定化材として金属基体を機能させることができない。

【0011】 一方、特開平 3-93110 号公報には、多結晶銀テープ上に酸化物超電導体の c 軸配向膜を直接形成した超電導線材が開示されている。この超電導線材は、多結晶銀テープを安定化材として機能させることができるものの、臨界電流密度は  $10^4 \text{ A/cm}^2$  のオーダーで、必しも満足のいくものではなかった。

【0012】 本発明は、このような課題に対処するためになされたもので、金属基体を安定化材として機能させると共に、酸化物超電導体層の臨界電流密度をより一層向上させることを可能にした超電導線材を提供することを目的としている。

【0013】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記目的を達成するために、酸化物超電導体層の臨界電流と多結晶金属基体面との関係、並びに多結晶金属基体面における銀の結晶面の種類や結晶方位の角度分布等について詳細に検討した結果、酸化物超電導体層の臨界電流密度を向上させる上で、酸化物超電導体層の成膜時等に生じる銀の結晶粒界溝や銀の結晶粒表面のミクロな凹凸を低減することが重要であり、これらは銀の結晶方位をある特定の範囲に制御することで実現し得ることを見出した。

【0014】 本発明は、上記知見に基いてなされたもので、本発明の超電導線材は、多結晶金属基体と、前記多結晶金属基体上に直接形成された酸化物超電導体層とを

有する超電導線材において、前記多結晶金属基体の酸化  
物超電導体層形成面は、銀の(110)結晶面からなり、前  
記(110)結晶面の法線と前記多結晶金属基体面の法線と  
のなす角度が15度以内で、かつ前記(110)結晶面を有す  
る銀の結晶粒同士が前記多結晶金属基体面内で接合して  
形成する角度が10度以内であることを特徴としている。

【0015】 酸化物超電導体としては、多数のものが知  
られているが、本発明においては希土類元素含有のペロ  
ブスカイト型酸化物超電導体や、Bi-Sr-Ca-Cu-O系酸化  
物超電導体、Tl-Ba-Ca-Cu-O系酸化物超電導体等が適用  
される。

【0016】 希土類元素を含有し、ペロブスカイト型構  
造を有する酸化物超電導体は、超電導状態を実現できる  
ものであればよく、例えばRE M<sub>2</sub> Cu<sub>3</sub> O<sub>7-δ</sub>系(REは、  
Y、La、Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb等の希土  
類元素から選ばれた少なくとも1種の元素を、MはBa、  
Sr、Caから選ばれた少なくとも1種の元素を、δは酸素  
欠陥を表し通常1以下の数、Cuの一部はTi、V、Cr、M  
n、Fe、Co、Ni、Zn等で置換可能)の酸化物等が例示さ  
れる。

【0017】 また、Bi-Sr-Ca-Cu-O系の酸化物超電導体  
は、

化学式: Bi<sub>2</sub> Sr<sub>2</sub> Ca<sub>2</sub> Cu<sub>3</sub> O<sub>x</sub> ……………(1)

: Bi<sub>2</sub> (Sr, Ca)<sub>3</sub> Cu<sub>2</sub> O<sub>x</sub> ……………(2)

(式中、Biの一部はPb等で置換可能)等で表されるもの  
であり、Tl-Ba-Ca-Cu-O系酸化物超電導体は、

化学式: Tl<sub>2</sub> Ba<sub>2</sub> Ca<sub>2</sub> Cu<sub>3</sub> O<sub>x</sub> ……………(3)

: Tl<sub>2</sub> (Ba, Ca)<sub>3</sub> Cu<sub>2</sub> O<sub>x</sub> ……………(4)

等で表されるものである。

【0018】 本発明に使用される多結晶金属基体は、少  
なくとも酸化物超電導体層の形成面が銀の(110)結晶面  
により構成されているものである。このような多結晶金  
属基体は、金属基体全体を銀の多結晶で構成してもよ  
いし、また銀と固溶しにくい鉄、ニッケル、クロムおよ  
びこれらの合金からなる芯材上に銀層を形成したもの  
を用いることもできる。また、金属基体の形状としては、  
テープ状、板状等の各種形状のものを用いることが可能  
である。なお、銀と他の金属との複合体で金属基体を構  
成する際の銀層の厚さは、特に限定されるものではない  
が、銀の配向性を考慮して、実用的には1μm以上とす  
ることが好ましい。また、複合方法としては、芯材とな  
る金属部材表面に銀層をメッキ法や各種膜形成法により  
形成したり、機械的に芯材と銀とを一体化する等の方法  
を採用することができる。

【0019】 そして、上記銀の(110)結晶面を酸化物超  
電導体層形成面として有する多結晶金属基体は、図1に  
示すように、銀の(110)結晶面Aの法線(図中、矢印X  
で示す)と実質的な金属基体面Bの法線(図中、矢印Y  
で示す)とのなす角度φが15度以内となるように、(11  
0)結晶面Aを有する銀の結晶粒1が配列((110)配向)

されている。また、(110)結晶面Aを有する銀の結晶粒  
1同士が金属基体面内で接合して形成する角度(接合  
角)θが10度以内となるように、銀の結晶粒1が金属基  
体面内で配列(面内配向)されている。

【0020】 酸化物超電導体層形成面を構成する銀の結  
晶方位を、上記した範囲内に揃えることにより、酸化物  
超電導体層の成膜時等に生じる銀の結晶粒界溝を低減で  
きると共に、金属基体面のミクロな凹凸を低減すること  
ができる。従って、微視的に平滑な酸化物超電導体層形  
成面が得られる。なお、上記銀の結晶粒の方位条件は、  
酸化物超電導体層の形成面全てを満足させることが望ま  
しいが、それぞれ酸化物超電導体層形成面を構成する銀  
の結晶粒の90%以上が満足していれば、本発明の効果を  
得ることができる。

【0021】 上述したような銀の(110)結晶面による配  
向面(面内配向を含む)は、配向面方向に対して銀に圧  
延加工を施し、すべり面によって結晶方位を揃えること  
で得ることができる。また、加工中や加工後等に熱処理  
を行うと、銀の結晶方位が変化するおそれが高いため、  
熱処理を施すことなく、圧延加工を施すことが好まし  
い。

【0022】 本発明の超電導線材は、上述した多結晶金  
属基体の銀の(110)配向および面内配向させた酸化物超  
電導体層形成面上に、例えば物理的蒸着法であるスパッ  
タ法、反応性蒸着法、レーザ蒸着法、あるいは化学的蒸  
着法であるCVD法、MOCVD法等の各種薄膜形成方  
法を用いて、酸化物超電導体層を形成することにより得  
られる。

【0023】

【作用】 本発明の超電導線材においては、多結晶金属  
基体の酸化物超電導体層形成面を銀の(110)結晶面とす  
ると共に、この(110)結晶面の法線と実質的な金属基体  
面の法線となす角度を15度以内に制御し、かつ上記銀の  
(110)配向結晶粒の金属基体面内での接合角を10度以  
内に制御しており、これにより酸化物超電導体層の成膜時  
等に生じる銀の結晶粒界溝や金属基体面のミクロな凹凸  
の低減を図っている。このような微視的に平滑な面上に  
酸化物超電導体層を形成することによって、酸化物超電  
導体の平行性を高めることができる。また、銀の(110)  
結晶面の格子定数(a軸=0.409nm)は、酸化物超電導体  
結晶のa軸およびb軸の格子定数(0.38nm~0.39nm)に  
近似しているため、銀の(110)結晶面上に酸化物超電導  
体層を薄膜形成法で形成することによって、金属基体上  
に直接酸化物超電導体結晶をc軸配向および面内配向さ  
せた酸化物超電導体層を得ることが可能となる。これら  
によって、酸化物超電導体層の臨界電流密度をより一層  
向上させることが可能となると共に、金属基体を超電導  
体に対する安定化材として機能させることができる。

【0024】

【実施例】 次に、本発明の実施例について説明する。

## 【0025】実施例

まず、銀素材に対して一定方向に圧延加工を施しつつ線引き加工を行い、幅10mm×厚さ0.3mmの長尺なテープ状基体を5種類作製した。このようにして得た各銀製テープ状基体の主面（圧力印加面）の結晶方位を、X線回折により解析したところ、いずれも主面長手方向に対してほぼ平行となるように(110)面が配向していた。さらに、極点図を測定して、(110)面の法線と実質的な基体面の法線とのなす角度の分布を求めたところ、0～15度の範囲内であった。また、上記(110)配向結晶粒の基体面内での接合角、すなわち面内配向度をX線回折ピークの半値幅から求めたところ、5～10度の範囲内であった。

【0026】次に、上記した各銀製テープ状基体の主面を蒸着源に対向させて成膜装置内に設置し、銀製テープ状基体を約600℃に加熱しつつ、Y、Ba、Cuをそれぞれ加熱蒸発させ、膜厚モニタで膜厚を0.5μmに制御しながら、銀製テープ状基体上に連続してY、Ba、Cuを堆積させた。なお、成膜の際には、銀製テープ状基体の表面近傍に酸素をノズルから吹付け、さらに高周波で励起しつつ供給した。また、各蒸発元素はクラスター化させてイオン化し、加速して着膜させると共に、膜組成がYBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>となるように各蒸発元素の量を調整した。このようにして、それぞれ超電導線材を作製した。

【0027】上記により得た各超電導線材の酸化物超電導体層の結晶方位を、X線回折により解析したところ、いずれも酸化物超電導体のc面が基体面に平行に配向していた。また、酸化物超電導体の面内配向性を、X線回折の極点図から解析したところ、いずれも面内配向しており、回折ピークの半値幅から求めた面内接合角はそれぞれ約5度であった。これら超電導線材の臨界温度が85Kで、77Kにおける臨界電流密度は全て10<sup>5</sup> A/cm<sup>2</sup>のオーダーであった。

## 【0028】比較例

上記実施例の銀テープ加工において、加工途中に熱処理を加えると共に、加工条件を変更して、同様な長尺形状の銀製テープ状基体を3種類作製した。得られた各銀製テープ状基体の主面（圧力印加面）の結晶方位を、X線回折により解析したところ、いずれも主面長手方向に対

してほぼ平行となるように(110)面が配向していた。しかし、極点図から測定した(110)面の法線と実質的な基体面の法線とのなす角度は20度以上であった。また、上記(110)配向結晶粒の基体面内での接合角は15度以上であった。

【0029】次に、上記した各銀製テープ状基体の主面上に、実施例と同一条件で酸化物超電導体層を成膜して、それぞれ超電導線材を作製した。これら超電導線材の臨界温度は84Kであったが、77Kにおける臨界電流密度は10<sup>3</sup>～10<sup>4</sup> A/cm<sup>2</sup>のオーダーであった。

【0030】上記実施例および比較例の結果に基いて、銀の(110)結晶面の法線と実質的な金属基体面の法線のなす角度φと臨界電流密度比( $J_c / J_{c \max}$ )との関係を図2に示す。また、銀の(110)配向結晶粒の基体面内での接合角θと臨界電流密度比( $J_c / J_{c \max}$ )との関係を図3に示す。角度φおよび角度θが増加すると、いずれも臨界電流密度が減少する傾向にあるが、角度φについては15度以内、また角度θについては10度以内であれば、十分に高い臨界電流密度が得られることが分かる。これに対して、角度φが15度を超えると、あるいは角度θが10度を超えると、本発明の条件を満足するものに対して約1/10と低い値となることが分かる。

## 【0031】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の超電導線材によれば、多結晶金属基体を安定化材として機能させた上で、酸化物超電導体の超電導電流が流れやすいc面を金属基体面と平行に配向させると共に、酸化物超電導体層の平行性を高めることができ、さらに面内における結晶方位を特定方向に揃えることができる。これらにより、より一層高い臨界電流密度が得られると共に、安定して超電導特性を発揮させることが可能となる。

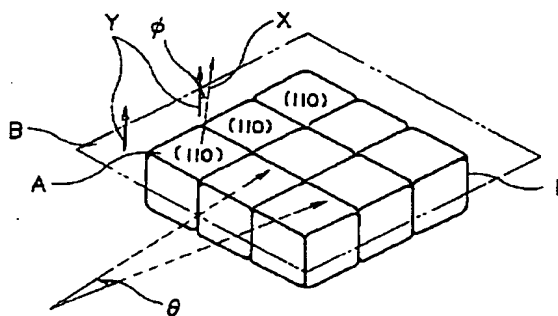
## 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明における多結晶金属基体の銀の結晶方位を説明するための図である。

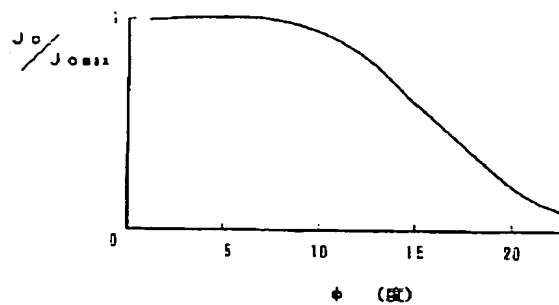
【図2】 銀の(110)結晶面の法線と金属基体面の法線のなす角度と臨界電流密度比との関係を示す図である。

【図3】 銀の(110)配向結晶粒の基体面内での接合角と臨界電流密度比との関係を示す図である。

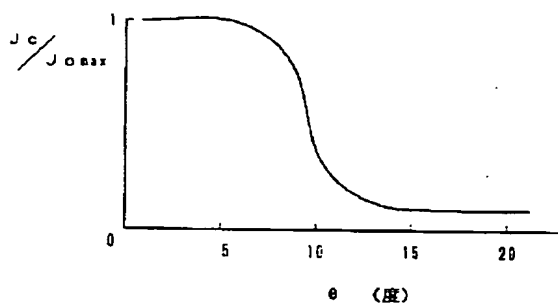
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(72) 発明者 福家 浩之  
神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株  
式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 トルン・ディン・タン  
神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株  
式会社東芝研究開発センター内  
(72) 発明者 工藤 由紀  
神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株  
式会社東芝研究開発センター内